

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-1537

⑬ Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月8日

H 01 L 21/308

B

7454-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 シリコン半導体ウエーハのエッチング方法

⑯ 特 願 平1-135102

⑰ 出 願 平1(1989)5月29日

⑱ 発 明 者 中 里 泰 章 長野県更埴市大字屋代1393番地 長野電子工業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 長 谷 川 教 夫 長野県更埴市大字屋代1393番地 長野電子工業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 神 田 貴 裕 長野県更埴市大字屋代1393番地 長野電子工業株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 信越半導体株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコン半導体ウエーハのエッチング方法

## 2. 特許請求の範囲

$\text{HF}/\text{HNO}_3 = 0.25 \sim 1.00$ 、 $\text{HF} + \text{HNO}_3 /$   
 $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.5 \sim 5.0$ 、 $\text{HF} + \text{HNO}_3 /$   
 $\text{H}_2\text{O} = 3 \sim 9$  (いずれも重量比) の組成を有する  
 混酸に  $11 \sim 17 \text{ g/l}$  のシリコンを溶解したエッ  
 チング液を用いることを特徴とするシリコン半導  
 体ウエーハのエッチング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、シリコン半導体ウエーハ特に集積回  
 路素子製造のためのウエーハの化学エッチング方  
 法に関する。

## 〔従来の技術〕

前記シリコン半導体ウエーハは、シリコン単結  
 晶を切断して得た薄片板をラッピング、エッチン  
 グ、ポリシングの順に加工される。近年集積度が  
 向上するにつれ、例えば超 L S I 用のウエーハに

は、きわめて高い形状精度が要求されるようにな  
 った。

ポリシング工程がいわゆるメカニカルケミカル  
 ポリシングで行われる場合、仕上げ鏡面上の加工  
 傷を極力低減するために、アルカリ性水溶液に分  
 散したサブミクロンのシリカゾルを研磨剤とし、  
 ウエーハを湿润状態で軟質の多孔性ウレタンフォ  
 ーム上に軽荷重、例えば  $50 \sim 100 \text{ g/cm}^2$  (ウエー  
 ハ) で研磨するので、該ポリシング工程前のウエー  
 ハ表面の形状精度が悪いと、それ以上の鏡面の  
 形状精度を期待することはできない。したがって  
 高集積度のウエーハでは、エッチング工程におけ  
 る面の形状精度を高めることが強く要望されてい  
 る。

シリコンウエーハのエッチング面の形状精度を  
 高めるには、種々の化学エッチング用混酸水溶液  
 を用いたり、さらにこれに触媒を加える等の工夫  
 がなされてきた。

また、B.Schwartz and H.Robbins "Chemical  
 Etching of Silicon IV. Etching Technology" J.

Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 123, Vol. 123, No. 12, pp. 1903-1909 の中にもシリコンウエーハのエッチングについて述べられている。すなわち、弗酸、硝酸と水または酢酸の希釈混酸水溶液中のシリコンの溶解速度とその反応機構及びその反応機構に関連してエッチング対象の形状精度の観察結果が詳細に記載されている。これによると、硝酸濃度が高いときは拡散律速、弗酸濃度が高いときは表面反応律速であり、水及び酢酸はともに希釈剤として働く。表面反応律速の条件では、マクロな形状精度は維持されるが、ミクロな形状精度すなわち面粗さにおいて劣る。逆に拡散律速の条件では、ミクロな形状精度すなわち面の粗さは向上するが、マクロな形状精度が劣化する。

従来の半導体ウエーハは、拡散律速の条件で化学エッチングされていた。例えば、弗酸（約50%）：硝酸（約70%）：酢酸（約100%）= 3 : 5 : 3（容量比）がその代表的なエッチング混酸である。拡散律速条件では、結晶表面の方位、結晶欠

を詳細に検討したところ、表面粗さは、大小2種のピッチからなる粗さで構成され、これらの山、谷の高低もエッチング液の組成の影響を受けるが、従来方法では、小さなピッチの表面粗さは良くなっても大きなピッチの表面粗さの改善は困難であった。

かかる知見のもとに、本発明者らは混酸中の水分に特に注目し、通常の硝酸（約70%）の代わりに、水分の少ない発煙硝酸にシリコンを溶解させたものを使って上述の方法でシリコンウエーハのエッチングを行ったところ、驚くべきことにマクロな形状精度の劣化が少なく、またミクロな形状精度においても大きなピッチの面粗さが向上し、もちろん小さなピッチの面粗さについても、所期の粗さを得ることができることを発見し、本発明に到達した。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、シリコン半導体ウエーハのエッチング工程において、エッチング液の組成に注目し、マクロな形状精度を犠牲にせず、平滑度の

陥等に反応速度は依存せず、結晶表面における攪拌効果が主体的な効果をもつ。このため選択的なエッチングが行われないので、シリコンウエーハ表面の面粗さは平滑化し、少なくともミクロな形状精度が向上する。しかしながら、エッチングが進行するにつれて、逆にシリコンウエーハ表面のマクロな形状精度の劣化が進む。従来の半導体ウエーハの加工工程においては、シリコンウエーハ表面のかかるマクロ、ミクロの形状精度のバランスをはかり、いずれかの形状精度を犠牲にし、エッチング条件を選ぶのが実状であった。

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、従来の平滑化エッチング混酸例えば前述の弗酸（約50%）：硝酸（約70%）：酢酸（約100%）= 3 : 5 : 3（容量比）等の混酸の組成を種々に変えながら、シリコンウエーハ表面のエッチング後のマクロ及びミクロの形状精度を測定し、マクロの形状精度を劣化させずに、ミクロのそれを効果的に向上せしめる条件を検討したが、成功しなかった。そこでミクロの形状精度

勝れたシリコンウエーハを得、次のポリッシング工程で特にマクロに形状精度の勝れた鏡面が容易に得られるエッチング方法を提供することにある。

本発明の方法は、シリコン半導体ウエーハの中間製品である例えばシリコンラップウエーハを、 $\text{HF}/\text{HNO}_3 = 0.25 \sim 1.00$ 、 $\text{HF} + \text{HNO}_3 / \text{CH}_3\text{COOH} = 1.5 \sim 5.0$ 、 $\text{HF} + \text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O} = 3 \sim 9$ （いずれも重量比）の組成の弗酸、硝酸、酢酸及び水の4成分からなる混酸に、該混酸に11~17g/gのシリコンを溶解したエッチング液で、所要時間エッチングするもので、これにより、該ウエーハのマクロな面精度を劣化せずに、効果的にミクロな面精度を向上したシリコンエッチングウエーハを得ることができる。

#### 【作用】

本発明の方法の実施においては、エッチング液の組成は、拡散律速領域にあると考えて良いことが確かめられており、シリコン半導体ウエーハの中間体例えばラップウエーハのエッチング液が、その液組成全体及び該ウエーハの表面近傍におい

て充分に攪拌されることが重要である。

本発明における混酸中のシリコン溶解量の調節は、まず弗酸、硝酸、酢酸及び水よりなる混酸を調製し、これに本発明のシリコン溶解量の下限量のシリコンを溶解して行う。以後、シリコンウエーハのエッチングが進行し、同一液が繰返し使われる場合は、一部を除去し、新鮮な混酸で置換する必要がある。これは循環系を使って連続的に行うこともできる。実施例では、シリコンウエーハのエッチングの際のシリコン溶解の増加は無視できた。工業的に行う場合には弗酸、硝酸もエッチングの進行により消費されるので、溶解シリコン量と同様に調節されなければならない。

本発明の方法におけるエッチング液は、弗酸、硝酸、酢酸及び水の4成分からなる混酸において、その中に溶解されているシリコンが該混酸1gに対し11~17gの範囲内のある値のものであり、またその混酸組成が、

①… $\text{HF} / \text{HNO}_3 = 0.25 \sim 1.00$ 、

②… $\text{HF} + \text{HNO}_3 / \text{CH}_3\text{COOH} = 1.5 \sim 5.0$ 、

ング方法よりも、總体的に形状精度の勝れたウエーハを得ることができる。

本発明の方法でエッチングされたシリコンウエーハをポリシング工程に用いれば、良好な形状面精度の鏡面を効率的に達成し得る。これは特にマイクロな形状の大ピッチ面粗さが良好に制御されていることにより、ポリシング工程での研磨量がなくて所望の鏡面加工が可能になるためである。

これに対して、従来方法によってエッチングされたシリコンウエーハは、マイクロな形状精度のうち大きなピッチの面粗さが良くないので、ポリシング工程後の研磨面にみられた面粗さがほとんどそのまま残存する。

#### 〔実施例〕

直径4" n型約10Ωcmのシリコン単結晶をスライスしてウエーハをつくり、これを#1200のアランダム砥粒によって両面ラップし、片側30μmを除去して得た厚さ約400μmのラップウエーハを洗浄乾燥した。つぎに第1図に示すように、テフロン製ビーカー(500cc)1中にエッチング液2を入

③… $\text{HF} + \text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O} = 3 \sim 9$

(いずれも重量比)

である限り、シリコンウエーハはエッチング後において、マクロ及びマイクロな形状精度において勝れている。酢酸及び水は希釈剤であるので、上記②、③式の比率がそれぞれ1.5及び3以下になるとエッチング速度が低下する。

シリコン溶解量は大きくなるにつれて、マイクロな形状精度のうち小さなピッチの面粗さが悪くなるが、マクロ及びマイクロな形状精度のうち大きなピッチの面粗さは、逆に改善されるという傾向にある。したがってシリコン溶解量にはある特定の好適範囲があつて、それは約10g/gから18g/gの間である。マイクロな形状精度のうち小ピッチの面粗さは、13g/g以下でほぼ一定となり、マクロな形状精度及びマイクロな形状精度のうち大ピッチの面粗さは10g/g以上でほぼ一定となるので、最適なシリコンの溶解量は12.5g/g近傍にあるとみることができる。しかし、シリコン溶解量が11~17g/gの間にある限り、従来のエッチ

れ、液のほぼ中央にラップウエーハ3を直立保持し、液全体をビーカー底部の磁石回転子4で攪拌し液流5を生じさせてエッチングを行い、片面より38~42μmエッチオフし、ウエーハの形状精度を測定した。シリコンウエーハはエッチングすると、その断面形状は周縁において角がエッチオフされ、第2図に示すように、丸みを帯びていわゆるダレを生ずる。

第2図(a)の6は、ラップウエーハを示し、第2図(b)の7はエッチウエーハを示す。エッチウエーハ周縁の丸みを帯び始めた点Aと周縁の最外側Bとの半径方向の距離Lをダレと定義する。

つぎに、マイクロな形状精度は、触針式表面粗さ測定器(小坂表面粗さ計SE-3F)を用い、これから得られる粗さRaをもって小さなピッチの面粗さを表現し、さらに繰波最大うねり $W_{CM}$ をもって大きな面粗さ(通常うねりといわれる)を表すこととした。このRaと $W_{CM}$ の関係は、第3図のとおりである。

第3図の(1)の部分は小さなピッチの、(2)

の部分は大きなピッチの山と谷の状況を示す。図中の $R_{max}$ と $W_{CM}$ はそれぞれ小さなピッチと大きなピッチの山と谷の距離の最大値である。小さなピッチの山と谷のプロファイルの平均高さに対する、山または谷との距離のいずれかの最大値の比を別に $R_a$ として表現する。

第1表は、本発明と従来方法における各種組成のエッチング液によってエッチングしたときの形状精度を一覧表にしたものである。

表1 形状精度

	Si溶解量 (g/g)	エッチ量 ( $\mu$ m)	形状精度		
			L (mm)	$W_{CM}$ ( $\mu$ m)	$R_a$ ( $\mu$ m)
本発明方法	12	40	1.0	0.40	0.030
	14	38	0.8	0.45	0.040
	16	39	0.8	0.50	0.040
	10	41	1.1	0.45	0.040
	14	40	0.9	0.40	0.030
従来方法	18	42	0.8	0.70	0.055
	20	38	0.9	0.70	0.070
	2	38	1.5	1.80	0.050
	-	40	2.0	2.00	0.060
	11.5	41	1.8	2.55	0.070

本発明の方法によれば $L$ 、 $W_{CM}$ 及び $R_a$ がすべて従来方法のものより小さい。従来方法の中には $R_a$ が本発明の $R_a$ に近くなる場合もあるが、 $L$ と $W_{CM}$ は大きい。またシリコンの溶解量が本発明の方法の範囲を超えて大きい場合に、従来方法でも本発明の方法に近い形状精度を示すが、特に $W_{CM}$ 、 $R_a$ では満足できない。 $R_a$ が大きいと表面の光沢度が失われるので目視で判別できる。

#### 【発明の効果】

本発明の方法は、従来のエッチング液の組成比の中で水分を小さい領域に、シリコンの溶解量がある範囲に制限した点に特徴があり、エッチウエーハのミクロ及びマクロの形状精度に勝れ、後のポリシング工程を容易にし、總体的には経済的かつ形状精度の勝れた鏡面シリコン半導体ウエーハを製造するに適したエッチウエーハを提供することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例におけるエッチング装置の縦断面図、第2図(a)はラップウエーハ、(b)は

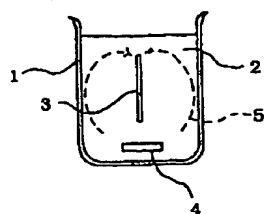
エッチウエーハの側面図、第3図はエッチウエーハの大、小ピッチの面粗さの説明図である。

- 1…ピーカー、 2…エッチング液、  
3…ラップウエーハ、 4…磁石回転子、  
5…液流、 6…ラップウエーハ、  
7…エッチウエーハ。

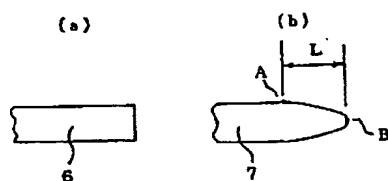
特許出願人 信越半導体株式会社  
代理人・弁理士 山本亮  
荒井鐘



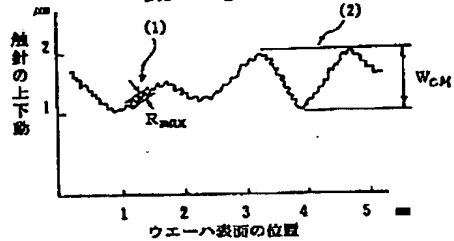
第 1 図



第 2 図



第 3 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)